

G E F C D O S I C P O

PN - JP1294792 A 19891128
 PD - 1989-11-28
 PR - JP19880123923 19880523
 OPD - 1988-05-23
 TI - MAGNESIUM HYDROXIDE FLAME RETARDER AND PRODUCTION THEREOF
 IN - SAWADA HIROSHI; MORI TAKASHI; KOMATSU YOSHINOBU; OGUMA AKIO; OGAWA MASAHIDE
 PA - MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEM
 IC - C01F5/14 ; C09K21/02

G K H I D E R V A B T

TI - Magnesium hydroxide type fire retardant, for olefin] resins - obt'd. by wet grinding natural brucite, surface-treating with ammonium salt of fatty acid, etc.
 PR - JP19880123923 19880523
 PN - JP1294792 A 19891128 DW199002 010pp
 - JP7042461B B2 19950510 DW199523 C09K21/02 000pp
 PA - (MIZA) MIZUSAWA CHEMICAL IND KK
 IC - C01F5/14 ; C08K3/20 ; C08L23/02 ; C09K21/02
 AB - J01294792 Mg(OH)₂ type fire retardant is obt'd by (A) wet grinding natural brucite to median dia (according to Coulter Counter Method) of 2-6 micron; (B) surface-treating wet ground brucite particles with ammonium or amine salt of fatty acid; and (C) drying them. Natural brucite has pref purity of 80-96 % and lattice asymmetry coefft of less than 1×10^{-3} . Ammonium or amine salt of fatty acid is used pref in amt of 1.5-6.0 wt% as fatty acid to brucite.
 - USE/ADVANTAGE - The retardant is pref blended with olefin resins to give them fire retardancy. Mg(OH)₂ fire retardant has low reactivity with CO₂ wrt its lattice structure and surface activity and good dispersibility in plastics. So it shows improved resistance to chalking.(0/0)
 OPD - 1988-05-23
 AN - 1990-013070 [23]

G P A U J P O

PN - JP1294792 A 19891128
 PD - 1989-11-28
 AP - JP19880123923 19880523
 IN - SAWADA HIROSHI; others: 04
 PA - MIZUSAWA IND CHEM LTD
 TI - MAGNESIUM HYDROXIDE FLAME RETARDER AND PRODUCTION THEREOF
 AB - PURPOSE: To suppress reactivity with carbon dioxide gas and improve efflorescence resistance by conducting wet pulverization of natural brucite to obtain grains having a predetermined size, conducting surface treatment of the grains with an ammonium salt of a fatty acid or an amine acid salt, and drying.
 - CONSTITUTION: Natural brucite pref. having a purity of 80-96% and a lattice strain coefficient $\leq 1 \times 10^{-3}$ is wet pulverized to obtain grains having a median diameter (Coulter counter method) of 2-6μm, thereby producing a slurry. The slurry is mixed with an aq. emulsion soln. of an ammonium salt of a fatty acid or an amine acid salt (e.g., ammonium oleate) in an amt., in terms of the amt. of fatty acid, of 1.5-6.0wt.%, based on the wt. of the brucite. As a result, a portion of the salt, e.g., ammonium oleate, reacts with the surface of brucite grains, thereby effecting the desired surface treatment. Subsequently, filtering, washing with water and drying are conducted. A pref. product exhibits $2\theta = 0001/1101$ for an X-ray diffraction peak intensity of plane index {001}, {101} for product powder.
 I - C09K21/02 ; C01F5/14

Derwent WPI

(c) 2009 Thomson Reuters. All rights reserved.

0005032188

WPI Acc no: 1990-013070/

XRAM Acc no: C1990-005805

Magnesium hydroxide type fire retardant, for polyolefin resins - obtd. by wet grinding natural brucite, surface-treating with ammonium salt of fatty acid, etc.

Patent Assignee: MIZUSAWA CHEMICAL IND KK (MIZA)

Inventor: KOMATSU Y; MORI T; OGAWA M; OGUMA A; SAWADA H

Patent Family: 2 patents, 1 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 1294792	A	19891128	JP 1988123923	A	19880523	199002	B
JP 1995042461	B2	19950510	JP 1988123923	A	19880523	199523	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1988123923 A 19880523

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes	
JP 1294792	A	JA	10	0		
JP 1995042461	B2	JA			Based on OPI patent	JP 01294792

Alerting Abstract JP A

Mg(OH)₂ type fire retardant is obtd by (A) wet grinding natural brucite to median dia (according to Coalter Counter Method) of 2-6 micron; (B) surface-treating wet ground brucite particles with ammonium or amine salt of fatty acid; and (C) drying them. Natural brucite has pref purity of 80-96 % and lattice asymmetry coefft of less than 1×10^{-3} . Ammonium or amine salt of fatty acid is used pref in amt of 1.5-6.0 wt% as fatty acid to brucite.

USE/ADVANTAGE - The retardant is pref blended with olefin resins to give them fire retardancy. Mg(OH)₂ fire retardant has low reactivity with CO₂ wrt its lattice structure and surface activity and good dispersibility in plastics. So it shows improved resistance to chalking.

Basic Derwent Week: 199002

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-294792

⑬ Int. Cl.⁴

縦列記号

片内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月28日

C 09 K 21/02
C 01 F 5/14

6968-4H
6969-4G

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑮ 発明の名称 水酸化マグネシウム系難燃剤及びその製法

⑯ 特 願 昭63-123923

⑰ 出 願 昭63(1988)5月23日

⑱ 発 明 者 沢 田 宏 山形県鶴岡市新海町11-52
⑱ 発 明 者 森 隆 山形県鶴岡市本町3-18-48
⑱ 発 明 者 小 松 善 伸 山形県鶴岡市大字水沢甲24
⑱ 発 明 者 小 熊 昭 夫 山形県鶴岡市新海町7番18号
⑱ 発 明 者 小 川 政 英 新潟県新潟市緑町2丁目2番7号
⑲ 出 願 人 水澤化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水酸化マグネシウム系難燃剤及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 天然産ブルーサイトを、コーンターカウンター法によるメジアン径が2乃至6μmとなるように湿式粉碎し、この粉碎物を脂肪酸のアミン塩又はアミン塩で表面処理し、次いで乾燥することを特徴とする水酸化マグネシウム系難燃剤の製法。

(2) 天然産ブルーサイトが80乃至96%の純度と 1×10^{-3} 以下の格子歪係数とを有するものである請求項1記載の製法。

(3) 脂肪酸のアミン塩又はアミン塩を、ブルーサイト当り脂肪酸として1.5乃至8.0重量%の量で用いる請求項1記載の製法。

(4) 発達したブルーサイト型結晶構造を有し且つ2乃至6μmのメジアン径と 1×10^{-3} 以下の格子歪係数とを有する水酸化マグネシウム粒子と、該粒子の表面を被覆し且つ少なくとも一部がマグ

ネシウム塩を形成している脂肪酸層とから成り且つ式

$$D_o = \frac{1.00}{1.01}$$

式中、1.00は試料の面指数〔001〕のX線回折ピーク強度であり、1.01は試料の面指数〔101〕のX線回折ピーク強度である。

で定義される脂肪度(D_o)が2以上であることを特徴とする脂肪性に優れた水酸化マグネシウム系難燃剤。

(5) オレフィン系樹脂に請求項4記載の水酸化マグネシウム系難燃剤を配合して成る難燃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、脂肪性に優れた水酸化マグネシウム系難燃剤及びその製法に関する。本発明は更にこの難燃剤を配合した難燃性オレフィン系樹脂組成物に関する。

特開平1-294792(2)

(従来の技術)

水酸化マグネシウムがオレフィン系樹脂等に対する優れた難燃剤であることは古くから知られており、水酸化マグネシウムを比較的多い量で、必要により金属石炭と共にオレフィン系樹脂に配合することも広く行われている。

この難燃剤等に使用する水酸化マグネシウムは、母水又は母汁中に苛性アルカリ又は消石灰乳を加えて反応させ、生成物を洗浄、乾燥する方法や、水酸化マグネシウムに少量の水酸化ナトリウムを添加し、オートクレーブ中等で加圧加熱処理する方法(特公昭50-23680号公報)、塩基性マグネシウム塩を、水性媒体中で加圧加熱処理する方法(特開昭52-115799号公報)、水可溶性マグネシウム塩とアンモニアとを反応させて水酸化マグネシウム塩を製造する方法(例えば特開昭61-158522号及び62-123014号公報)等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の難燃剤に使用されている上記の水酸化マグ

ネシウム系難燃剤のにおける上記問題点が解決され、耐白濁性と伸び等の機械的性質とに優れた水酸化マグネシウム系難燃剤及びその製法を提供するにある。

本発明の他の目的は、比較的低コストであり且つ製造も容易な水酸化マグネシウム系難燃剤及びその製法を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、天然産ブルーサイトを、コーンターカウンター法によるメジアン径が2乃至6 μm となるように微粉砕し、この微粉砕物を脂肪族のアンモニウム塩又はアミン塩で表面処理し、次いで乾燥することを特徴とする水酸化マグネシウム系難燃剤の製法が提供される。

本発明によればまた、発達したブルーサイト型結晶構造を有し且つ2乃至6 μm のメジアン径と 1×10^{-4} 以下の粒子延度数を有する水酸化マグネシウム粒子と、該粒子の表面を被覆し且つ少なくとも一部がマグネシウム塩を形成している脂肪族塩類とから成り且つ式

ネシウムは、例えば六角板状等の比較的整った粒子形状と比較的均一で微細な粒径とを有し、オレフィン系樹脂等に対して比較的多量に充填させ得るという利点を有しているが、これらの配合樹脂組成物は未だ解決すべき幾つかの問題点を有している。

その一つは、水酸化マグネシウム系難燃剤を多量に配合した樹脂成形品を大気中に長時間置くと、成形品表面に白い粉ふきが生ずる、所謂白濁現象と呼ばれる現象を生ずることである。この白濁現象は、その粉を分析すると炭酸マグネシウムであることから、成形品中に配合されている水酸化マグネシウムが大気中の炭酸ガスと反応することによるものと認められる。

その二つは、公知の水酸化マグネシウム系難燃剤を配合したオレフィン系樹脂組成物、特に弾性率の比較的大きい樹脂に配合したものでは、破断伸びのような機械的性質がかなり低下することである。

従って、本発明の目的は、従来の水酸化マグネ

$$D_o = \frac{I_{001}}{I_{101}} \quad \dots (1)$$

式中、 I_{001} は試料の面指数[001]のX線回折ピーク強度であり、 I_{101} は試料の面指数[101]のX線回折ピーク強度である。

で定義される配向度(D_o)が2以上であることを特徴とする耐白濁性に優れた水酸化マグネシウム系難燃剤が提供される。

本発明によれば更に、上記特定の水酸化マグネシウム系難燃剤をオレフィン系樹脂に配合して成る難燃性樹脂組成物が提供される。

(作用)

本発明では天然産のブルーサイトを水酸化マグネシウムの原料として用いることが一つの特徴である。天然産のブルーサイトでは、ブルーサイト型の結晶構造がよく発達しており、しかも粒子延度数も 1×10^{-4} 以下、特に 8×10^{-4} 以下であるという合成水酸化マグネシウムには認められない特徴を有する。

特開平1-294792(3)

本発明者等は、本発明に至る研究過程において次の如き興味のある事実を見出した。即ち、僅々の格子歪係数を有する水酸化マグネシウムの原料を用いて、この水酸化マグネシウムを炭酸水中に浸漬し、格子歪係数と炭酸マグネシウム生成量との関係を図く、第1図の如く示す結果を得た。第1図の結果から、水酸化マグネシウム粒子表面での炭酸マグネシウムの生成量は、水酸化マグネシウムの格子歪係数と密接な関係があり、格子歪係数が大きくなればなる程、炭酸マグネシウムの生成量が增大するという事実が明らかである。

本発明ではかかる知見に基づき、結晶が良く発達しておりしかも格子歪の比較的小さいものとして天然産のブルーサイトを原料として用いるものである。ところで、天然産のブルーサイトは粒子が粗大であり、そのままでは樹脂中に配合することができない。本発明では、このブルーサイトを湿式粉砕し、しかもコーンターカウンター法によるメタノン径が2乃至6 μm 、特に2乃至4 μm となるように粒度調整することが第二の特徴であ

くない。

次いで得られた粉砕物を脂肪族のアミン系又はアミン塩で表面処理し、乾燥することが第三の特徴である。即ち、ブルーサイト粉砕物には、未だ水酸化マグネシウムの活性な面が存在している。この粉砕物を脂肪族のアミン系又はアミン塩で表面処理し、このものを乾燥すると、この塩が分解してアンモニアやアミンが揮散し、表面に活性な脂肪族が残留する。この脂肪族の少なくとも一部は活性な水酸化マグネシウム・サイトと反応し、活性面のブロッキングが行われる。かくして、本発明によれば、炭酸ガスとの反応性が顕著に抑制された水酸化マグネシウム系燃焼剤が提供されることが了解されよう。しかも、水酸化マグネシウム粒子表面に存在する脂肪族マグネシウムや脂肪族は、水酸化マグネシウム粒子を被覆する分散剤として、樹脂中への分散性を向上させる作用を示す。

ブルーサイト型水酸化マグネシウム粒子においては、C軸方向〔001〕に平行な面では活性が

る。

ブルーサイトを空気中で摩砕すると、ずり応力によりブルーサイトの層間が容易に分離されて〔001〕面の剥離と再結晶によりX線的に特定形物質となることが知られている（『粘土ハンドブック』第二版、日本粘土学会編、技組社出版、（1967年））。かかる公知事実からすると、天然産ブルーサイトは発達した結晶構造を有するとしても、これを粒度調整のため粉砕すると、折角の結晶構造が破壊されることが予測される。しかるに、本発明に従い、天然産ブルーサイトを湿式粉砕すると、このブルーサイトの結晶化度や格子歪係数を実質上変化させることなく、前述した程度に粒度調整することが可能なるものである。本発明においては、粒度が上記範囲にあることも重要であり、粒度が上記範囲を超えて大きくなると、樹脂に配合した組成物の機械的強度が低下する傾向が顕著となり、一方粒度が上記範囲よりも小さくなると、配合組成物の熔融流動特性や成形性が低下する傾向があり、何れも好まし

少なく、これに対する横断方向の面では活性が大きい。本発明の水酸化マグネシウム系燃焼剤では、粒度が微細化された状態においても、C軸方向への結晶が発達しており、その活性が小さくなっていることも了解されよう。

第2図は、本発明の水酸化マグネシウム系燃焼剤のX線回折像を示す。一方、下記第A表は、ASTMカードによる水酸化マグネシウム（ブルーサイト）のX線回折像を示す。

特開平1-294792(4)

第A表

dA	1/I ₁	h _{h1}	dA	1/I ₁	h _{h1}
4.77	80	801	1.9887	8	111
2.721	6	100	6.9643	2	005
2.366	100	101	6.8691	6	114
1.791	55	102	6.9455	8	212
1.511	35	110	6.9686	4	300
1.414	18	111	0.9001	<1	105
1.373	18	103	0.8874	2	204
1.483	2	200	0.8913	2	301
1.510	11	101	0.8843	6	213
1.192	2	004	0.8156	4	115
1.123	10	102	0.7856	4	220
1.110	2	113			
1.092	4	104			
1.034	8	203			
1.020	2	110			

第2図と第A表との対比から、本発明の水酸化マグネシウム系触媒は〔001〕面の結晶が発達していることがわかる。この特徴は、前記式(1)の配向度(D。)で規定することができる。従来の合成水酸化マグネシウム系触媒は、この配向度(D。)が1.7以下であるのに対して、本発明のものである配向度(D。)が2以上、特に3以上である。この特徴により、本発明の触媒は樹脂基に接合されていると共に、樹脂に配合したとき、伸びの保持率が大きいという特徴を有する。

(発明の好適態様)

本発明に用いる天然産ブルーサイト(brucite)は、発達したブルーサイト型結晶構造を有するものであり、一般に0.1乃至99%、特に85乃至95%の純度と、 1×10^{-5} 以下、特に 8×10^{-6} 以下の格子歪係数とを有するものが好ましい。その組成の代表例は次の通りである。

第B表

	一般的範囲	好適範囲
H ₂ O	55.0 ~ 88.0%	59.0 ~ 83.0 %
SiO ₂	6.0 ~ 1.0	7.0 ~ 2.0
Al ₂ O ₃) Fe ₂ O ₃)	1.0 ~ 0.1	1.0 ~ 0.2
CaO	4.0 ~ 1.0	3.0 ~ 1.6
灼熱減量	32.0 ~ 25.0	30.0 ~ 26.0

このブルーサイトは、我が国でも京都府大江山、江守山、福岡県豊前門岳等で産出するが、朝鮮民主主義人民共和国、中華人民共和国広西チワン族自治区等で多量産出する。

天然産ブルーサイトの粗式粉砕は、ブルーサイトの水性スラリーを調製し、このスラリーを、ボールミル、タワミル、円形運動ミル、らせん運動運動ミル、遊星形粉砕機、サンドグラインダー、アトマイザー、バルベライザー、スーパーミクロンミル、コロイドミル、等に供給して粉砕する。スラリーの濃度は一般に5乃至30重量

%、特に10乃至25重量%の範囲が適当である。粉砕後の粒度は、前述した範囲にあるのが適当であり、一般に必要でないが、所望により、粉砕スラリーを液体サイクロンを通して分級操作を行ない、所望の粒度のものを取出すこともできる。

この粉砕スラリーに、脂肪酸のアモニウム塩又はアミン塩を、乳化液の形で添加し、この系を攪拌して表面処理を行う。脂肪酸としては、炭素数8乃至20の飽和乃至不飽和脂肪酸、例えばラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、ヘプタデシル酸、ノナデカン酸、ベヘン酸、リノレン酸、アラキドン酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、パーム油脂肪酸、硬化油脂肪酸等の複合脂肪酸等を挙げることができる。これらの内でもオレイン酸が好適である。

これらの脂肪酸をアモニウム塩の形で用いることが好適であるが、アミン塩を用いることもで

特開平1-294792(8)

き、この場合アミンとしては、モノー、ジー、又はトリ-エタノールアミン、ホルネリン、ピロリオン、ピペリジン等を用いることができる。これらのアンモニウム塩又はアミン塩は、ブルーサイト当り、脂肪酸として1.5乃至5.0重量%、特に2.0乃至5.0重量%の量で用いるのがよい。両者の混合量は、特に制限されないが、一般に20乃至90℃、特に40乃至60℃の温度で行うのがよく、添加混合後、或る時間ゆるやかな攪拌下に熟成させるのがよい。

得られる表面処理スラリーは、減温、遠心分離、沈降等の手段で水性媒体から固液分離し、乾燥し、解砕して製品とする。

本発明の水酸化マグネシウム系難燃剤は、種々の熱可塑性樹脂、特にオレフィン系樹脂の難燃剤として有用である。オレフィン系樹脂としては、低一、中一又は高一密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合

体、イオン重合オレフィン共重合体(アイオノマー)等を用いることができ、本発明の水酸化マグネシウム系難燃剤は樹脂当り8乃至200重量%、特に100乃至200重量%の量で配合することができる。

(発明の効果)

本発明によれば、結晶構造が発達し且つ格子歪係数の小さい天然産ブルーサイトを原料として選び、これを粗式粉砕し且つこれを脂肪酸のアンモニウム塩又はアミン塩で表面処理することにより、粒子構造の点でも、また表面活性の点でも、炭酸ガスとの反応性が抑制され、耐白熱性に優れた水酸化マグネシウム系難燃剤が提供された。かくして、この難燃剤を配合した樹脂成形品は、経時による外観特性に優れているという利点を有する。また、この難燃剤は、その粒子構造及び表面構造に関連して樹脂中への分散性に優れており、配合成形品は、破断時伸びが大きく、機械的強度にも優れているという利点がある。

(実施例)

実施例1

本実施例で、天然ブルーサイト(Brocite)を原料として、耐白熱性に優れた水酸化マグネシウム系難燃剤を製造し、オレフィン系樹脂に配合した組成物について説明する。

天然ブルーサイトとしては、朝鮮半島産、米国テキサス州サンカスターのロウス鉱山産とカナダケベック州のアステスト産の3種類(A-1、B-1、C-1)を選んだ。その組成(分析値)、ブルーサイト純度、メタアン価を測定し、下記第1表に示した。

なお、比較のために、塩水マグネシウムより合成された合成品水酸化マグネシウム(八社製)についても同様に測定し、第1表に併せ表示した。

以下に本発明で特性特定や同定のために使用した測定方法について記載する。

① 粉末X線回折の測定法:-

常法の粉末X線回折法の手順にしたがい、環

字電気(株)製X線回折装置(グニオメーターPRQ-F1、レートメーター ECF-01)を用いて下記に示す測定条件で測定した。

(測定条件)

ターゲット	Co
フィルター	NI
ディテクター	SC
電圧	40 kV
電流	20 mA
カウントスケール	8000 c/s
時定数	1 sec
スキャンスピード	1/8 ° /min
チャートスピード	2 cm/step
ダイバーゼンススリット	(101) 1° (202) 2°
レシーピングスリット	0.3 mm
スキヤタリングスリット	1° 2°
グラッシング角	6°

② 四指数(101)の格子歪係数の測定法:-

上記の①項にて記載の粉末X線回折法の条件下

特開平1-294792(6)

で測定した回折図を基礎に、ワ・ンズ (Jones) 等が提案している方法手順 ("X線工業分析法" オーム社書店 (1965年) 参照) に従い、面指数 (101) と (201) 両方を高純度シリコン (純度 99.99 %) を用いて修正後、 β (真の半価幅) を求め、下記(1)の式 (1) を用い、 n (格子歪係数) を求めた。

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\epsilon} + 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad \dots (1)$$

λ : Cu-K α 線 1.5405 Å
 θ : ブラッグ角
 β : 真の半価幅 (ラジアン)
 ϵ : 結晶子径 (Å)
 η : 格子歪係数

④ 配向度 (D₀) の測定法: -

上記記載の粉末X線回折法で下記に示す測定条件下で測定した回折図を基礎に、面指数 (001) と (101) の回折ピークの強度を下記配合度 (D₀) 式 (2) に代入し、配向度 (D₀) を求めた。

$$\text{配向度 (D}_0\text{)} = I(001) / I(101) \quad \dots (2)$$

$I(001)$: ブルーサイト面指数 (001) のピーク強度 (cps)

定量測定した。

内部標準法としては、本発明 ("X線工業分析法" オーム社書店 (1965年) 参照) により試料に予めシリカゲル粉末 (水澤化学工業 (株) 製、シルトンLP-100) 50 重量%に、フッ化カルシウム (CaF₂、和光純薬 (株) 製、試薬特級) を外割で10 重量%添加し、充分均質に混合後、下記測定条件下で測定した粉末X線回折図の、ブルーサイトの場合は面指数 (101)、フッ化カルシウムの場合は面指数 (111) の回折ピークの面積比より計算し、ブルーサイトの含有量をパーセントで求めた。

(測定条件)

ターゲット	Cu
フィルター	NI
ディテクター	SC
電圧	40 kV
電流	20 mA
カウンツフルスケール	8000 c/s
時間数	1 sec

$I(101)$: ブルーサイト面指数 (101) のピーク強度 (cps)

(測定条件)

ターゲット	Cu
フィルター	NI
ディテクター	SC
電圧	30 kV
電流	15 mA
カウンツフルスケール	8000 c/s
時間数	1 sec
スキャンスピード	1°/min
チャートスピード	1 cm/min
ダイバークェンズスリット	1°
レシーピングスリット	0.15 mm
スキヤッタリングスリット	1°
グラウンディング角	8°

⑤ ブルーサイト純度 (%) の測定法: -

試料を上記記載の粉末X線回折法で、下記に示す測定条件下で測定した回折図を基礎に、面指数 (101) の回折ピークを用い、内部標準法により

スキャンスピード	1/4°/min
チャートスピード	1 cm/min
ダイバークェンズスリット	1°
レシーピングスリット	0.1 mm
スキヤッタリングスリット	1°
グラウンディング角	8°

⑥ CO₂ との反応性テストの測定法: -

25°CにおけるCO₂ ガス飽和水溶液 600 ml 中に試料粉末 20 g を加入均質分散せしめた後、25°Cで3日間攪拌し、次いで、液相を蒸留後、固体部を110°Cで乾燥し、CO₂ との反応性測定試料とした。

反応性の測定は、上記方法でCO₂ と接触せしめた試料を上記④項記載の粉末X線回折法と測定条件により測定した回折図を基礎に、面指数 (101) の回折ピークを用い、標準添加法により定量測定した。

標準添加法としては、常法により、試料にイシリカゲル (上記と同様の水澤化学工業 (株) 製) を50 重量%添加後、外割にて、ブルーサイ

特開平1-294792(7)

ト板製品を6重量%、10重量%と各々添加し、
面密度(!!!!)の面折ビークの面積増加比より計算
し、CO₂と反応した水酸化マグネシウムの量を求
め、この値より、CO₂との反応により、生成した
炭酸マグネシウムの生成量(%)とした。その値
値が小さい程、反応性が低いと評価した。

⑤ 平均粒子径(メジアン径)の測定法:-

200 #4 ビーカーに試料1gをはかり入れ、
これに脱イオン水150 mlを加えて攪拌下、超
音波で2分間分散させる。次いでこの分散液を
コールターカウンタ社製コールターカウンター
A11型を使用し、アパーチャチューブ100
μmを用いて測定する。この時得られた累積分布
図より平均粒子径(メジアン径(μm))を求め
た。

表
1
説

試料番号	産地	実 験 例			比較例
		A-1	B-1	C-1	
		細 粉 半 径	米 国 テ キ サ ス	カナダ ケベック	A 社 製
組成 重量%	MgO	61.2	54.2	61.0	68.5
	SiO ₂	3.5	4.3	6.4	9.0
	CaO	2.5	1.8	2.2	0.61
	Fe ₂ O ₃	1.5	1.2	1.5	0.09
	1g. Loss	28.5	28.8	28.7	28.8
ブルーサイト結晶度(%)		88.0	90.9	87.5	99.5
メジアン径(μm)		21.3	15.0	7.5	5.0
吸油量(cc/g)		31.0	28.0	34.0	-
比表面積(m ² /g)		4.3	3.9	4.6	-

この原料となる天然ブルーサイト(試料番号
A-1およびB-1)150gと水750g(ス
ラリー濃度20%)を容量7Lの塩酸ボットミル
にそれぞれ入れ、フリントボールを粉砕媒体とし
て、6時間回転させ、湿式粉砕を行った。粉砕後
粉砕スラリー2種類(試料番号A-2、B-2)
を容器に移り出し、約80℃の温度に加熱し、こ
のスラリー液に、予じめ調製されたオレイン酸ア
ンモニウムのエマルジョン水溶液を攪拌下に添加
し、ブルーサイト固形分に対して、オレイン酸ア
ンモニウムの量が2.5重量%に相当する量を加
え、さらに約80℃に保持しながら2時間攪拌
し、各ブルーサイト粒子表面にオレイン酸アンモ
ニウムを一部反応させながら表面処理した。この
表面処理後、濾過、水洗し、110℃で乾燥し
て、オレイン酸アンモニウムで表面処理されたブ
ルーサイト型水酸化マグネシウム系炭酸カルシウム2
種類(試料番号A-4とB-4)を製造した。

ここに製造した2種類のブルーサイト試料のう
ち、オレイン酸アンモニウムによるブルーサイト

表面処理する前のブルーサイトスラリーより濾
過、乾燥して調製した未処理のブルーサイト粒子
粉末2種類(試料A-3、B-3)について、下
記に示す物性測定を行い、その結果を下記第2表
に示した。

なお、前記した合成品を比較例として同様の物
性測定を行い、その結果を第2表に併せ表示し
た。

表 2

試料番号	A-3	B-2	合成品 (比較例)
メウアン度 (mm)	2	2	2
抽出率 (%)	88	90	100
アルーサイト抽出率 (%)	4.5×10^{-1}	3.8×10^{-1}	2.0×10^{-2}
結晶度 (%)	3.64	3.36	1.67
配向度 (D)	43.0	52.0	57.5
CO ₂ との反応性 (%)			

6 mm × 80 mm × 1 mm) を調製した。

以上の試験用シートを用いて、それぞれの物性テストを行い、その結果を表 2 に表示した。

以下に難燃剤の配合された樹脂製品の物性評価を行ったテスト測定法について記載する。

① 引張り伸び残率テストの測定法：-

上記方法で調製した試験用シートを、関係湿度 90% で CO₂ ガスで飽和されたデシケータ中に吊し、30℃ の恒温室に 2 週間静置し、この 2 週間 CO₂ ガス中に曝された試験用シートをダンペル型に切断後、JIS-K-7113 記載のプラスチックの引張試験方法に準拠して、測定した。伸び残率が大きい程、シートの引張りに対する耐性が強いことを示している。

② 耐炭酸ガス性 (耐白濁性) テストの測定法：

上記方法で調製した試験用シートを、関係湿度 90% で CO₂ ガスで飽和されたデシケータ中に吊し、30℃ の恒温室に 2 週間静置し、この 2 週間での試験用シートの重量増加量を求め、重量増加率 (%) で表示し、増加率が小さい程、耐炭酸ガ

特開平 1-294792 (8)

次いで、表 2 種類の試料を用いて、オレフィン系樹脂に配合し、樹脂製品としての評価を引張り伸び残率テストと耐炭酸ガス性 (耐白濁性) テストで行い、さらに難燃効果を限界酸素指数のテストで評価した。

なお、比較例として、同配合成分についても同様に評価した。

本発明例で選んだ樹脂は工業用に市販されている東ソ社製 EVA (Ethylene Vinyl Acetate: クムトラセン 630) と日本ユニカー社製 EEA (Ethylene Ethyl Acrylate: JPEJ 8189) の 2 種類を選んだ。

樹脂に対する配合量は、樹脂 100 重量部に対し、試料粉末 130 重量部を加え 3.5 インチの径ロールを用い、100℃ で 10 分間ロール径にし、表面がテフロン加工されたステンレス製プレス板に挟み、130℃ で 7 分間プレスし、各試験用シート片 (伸び残率テスト用は厚さ 1 mm でダンペル型 (JIS K-7113)、耐炭酸ガス性テスト用は 60 mm × 120 mm × 1 mm、限界酸素指数測定テスト用は

ス性 (耐白濁性) に優れていると評価した。

③ 限界酸素指数 (%) テストの測定法：-

(注) 東洋精機製作所製キャンドル径燃焼試験機を使用し、JIS-K-1201 記載の A 法に準拠して、試験を行い、限界酸素指数 (%) を求め、この指数が大きい程、難燃効果が大きいと評価した。

④ 電気抵抗性 (VR, Ω · cm) テストの測定法：-

JIS-K-1723 に記載の方法に準拠して、所定量の試料が配合された樹脂シート片 (厚さ 1 mm) を、60% 関係湿度に保たれたデシケータ中に 24 時間 (20℃) 保持した後、該試験シート片にスズ箔を鉛ワセリンを用いて貼り付け、直調性により、シートの電気抵抗値を測定し、この測定値から下記式により体積固有抵抗値 ρ (Ω · cm) を求めた。

$$\rho = R \times \frac{A}{D}$$

ρ : 体積固有抵抗値 (Ω · cm)

A : スズ箔 (小さい方) の面積 (cm²)

D : シートの厚さ (cm)

表 3 第 3 表

試料番号	A - 4		B - 4		合 成 品 (比 例)
	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA
樹脂の組成					EEA
平均分子量 (M)	85.6	88.3	84.8	81.8	80.7
相対粘度 (M)	5.3	5.8	9.6	8.2	11.6
吸光度 (Q-cu)	24.9	25.9	34.0	25.8	32.5
電導率 (Q-cu)	6.5×10^{-10}	4.5×10^{-10}	5.0×10^{-10}	4.0×10^{-10}	3.0×10^{-10}

を選び、下記第 4 表に示す配合で表面処理し、
濾過、水洗、乾燥し、それぞれ表面処理されたブ
ルーサイト型水酸化マグネシウム系触媒 2 種類
(試料番号 2-1 及び 2-2) を製造した。

なお、表面処理剤として、オレイン酸ソーダを
用いて、同様に表面処理し、濾過後、イオン交換
水で充分洗浄して調製した。比較例試料も調製し
た。

ここに調製したオレイン酸で表面処理された
ブルーサイト系の白濁性が防止された触媒試料
について、実施例 1 の場合と同様にしてオレフィ
ン系樹脂 2 種類 (EVA, EEA) にそれぞれ樹
脂 100 部に試料 130 部を配合し、その各々の
物性測定を行い、その結果を第 4 表に併せて表示
する。

表 4 第 4 表

試料番号	2 - 1		2 - 2		2 - 3		比較例 オレフィン系樹脂 オレフィン系樹脂 オレフィン系樹脂
	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA	EEA	
樹脂の組成							EEA
平均分子量 (M)	84.1	84.3	82.1	81.8	82.8	81.5	81.5
相対粘度 (M)	1.0	1.2	2.1	1.1	3.1	2.1	2.1
吸光度 (Q-cu)	24.9	25.9	34.0	25.8	32.5	32.5	32.5
電導率 (Q-cu)	6.5×10^{-10}	4.5×10^{-10}	5.0×10^{-10}	4.0×10^{-10}	3.0×10^{-10}	3.0×10^{-10}	3.0×10^{-10}

特開平 1-294792 (B)

以上の結果、本発明の方法で製造された 2 種類
のブルーサイトはいずれも好適な粒子性に調製さ
れており、しかも粒子径係数は小さく、結晶が良
く発達しており、また配向度が高く、樹脂への配
合時における配向度分散に効果的である。さらに
本実施例におけるオレイン酸で表面処理された
ブルーサイトは、CO、塩和水中等での反応性が低く
押入れ、炭酸化しにくい水酸化マグネシウムで
あり、しかも樹脂に配合されたシートは炭酸ガス
との反応性が抑制されていることもあって白濁性
がなく、しかも耐熱性に優れていることが合成品
の場合と比較するとよく理解される。

実施例 2

本実施例で、樹脂酸のアミン系触媒またはア
ミン塩で表面処理された水酸化マグネシウム系触
媒について説明する。

天然ブルーサイトの粗式粉砕スラリーとしては
実施例 1 に記載の方法で調製した試料番号 A-
2 のスラリーを用いて、実施例 1 に記載と同様の
方法により、市販 1 級試薬より 2 種類の樹脂酸塩

特開平1-294792(10)

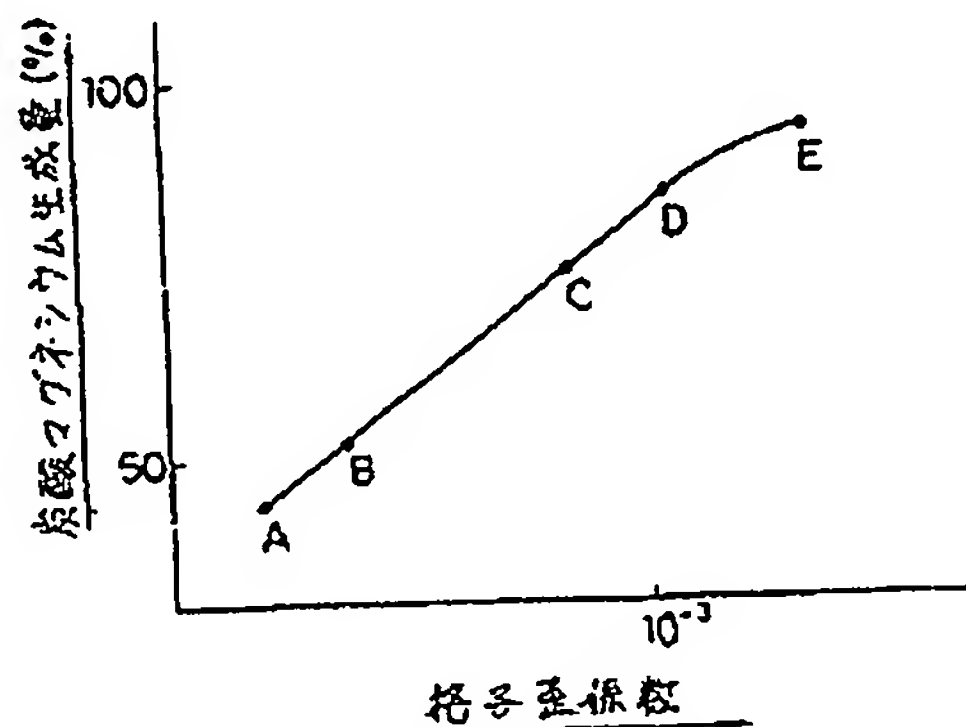
第 1 図

以上の結果、脂肪酸のアミン塩およびアミン塩を表面処理する時は、オレフィン鹽ソーダで表面処理した時に較べて、 CO_2 の反応性が低く、耐白腐性に優れており、しかも電気絶縁性にも優れているオレフィン系樹脂への配合剤であることが理解される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の水酸化マグネシウム系難燃剤が持つ格子歪係数と、炭酸マグネシウムの生成量(%)との関係図を示す。

第2図は本発明の水酸化マグネシウムと合成の水酸化マグネシウム(比較例)のX線回折図を示す。



特許出願人 水原化学工業株式会社

代理人 弁理士 鈴木 郁 男

代理人 弁理士 庄子 幸 男

A: 実施例1記載の試料番号A-3

B: 実施例1記載の試料番号B-3

D: 実施例1記載の試料番号合成品(比較例)

第 2 図

